

公開特許公報

昭54—19951

⑤Int. Cl.²
C 07 C 39/16

識別記号

⑥日本分類
16 D 21庁内整理番号
7457-4H

④公開 昭和54年(1979)2月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤4ビスフェノールを製造する方法

トホイスウエヒ 3

②1特 願 昭53—83117

⑦発 明 者 ヘンドリック・アドリアーン・コ
ルネリス・グレーネヴェルト
オランダ国アムステルダム・バ
トホイスウエヒ 3

②2出 願 昭53(1978)7月10日

優先権主張 ③1977年7月11日③イギリス国
(GB)④29012/1977⑧出 願 人 シエル・インターナシヨネイル
・リサーチ・マーチャツピイ・
ペー・ウイ
オランダ国ハーグ・カレル・ウ
アン・ピラントラーン30⑦2発 明 者 アリエン・クヴァンテス
オランダ国アムステルダム・バ
トホイスウエヒ 3
同 アリエ・ウアン・ドンゲン
オランダ国アムステルダム・バ

明 細 書

1. 発明の名称 ビスフェノールを製造する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも2モルのフェノールをカルボニル化合物と、酸性イオン交換樹脂の存在下で、少なくとも2つの反応器を直列に含む反応域において反応させ、最後の反応器からの流出液からビスフェノールを回収することを含むビスフェノールを製造する方法であつて、最後の反応器を除いた少なくとも1つの反応器からの流出液の一部を循環させることを特徴とする方法。

(2) 流出液を少なくとも最初の反応器に循環させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 循環比が0.1:1〜10:1の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(4) 反応域が2つの反応器を直列に含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法。

(5) 酸性イオン交換樹脂が、アルキルメルカプトアミンで任意に部分的に中和されたスルホン化スチレンジビニルベンゼン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の方法。

(6) フェノールとカルボニル化合物とのモル比が10:1〜30:1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 反応温度が40℃〜100℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ビスフェノールを製造する方法、およびこの方法により製造されたビスフェノールとに関するものである。

ビスフェノール例えばビスフェノールAの周知の製造法として、少なくとも2モルのフェノールとカルボニル化合物とを、酸性イオン交換樹脂の存在下で、少なくとも2つの反応器が直列に結合

している反応域で連続的に反応させ、最後の反応器からの流出液からビスフェノールを回収する方法（例えば、英国特許第883391号参照）がある。しかし、かかる方法の一つの問題点は、樹脂の活性、特に最初の反応器内の樹脂の活性が運転時間の増加とともに減少することである。

驚くべきことには、本出願人は、今、最後の反応器からの流出液を除いた少なくとも1つの反応器からの流出液の一部を、望ましくは最初の反応器に循環させた場合には、樹脂の活性が実質的程度までは低下しないということを発見した。

従つて、この発明は、ビスフェノールを製造するための連続的方法に関するものであり、その方法においては、少なくとも2モルのフェノールとカルボニル化合物とを、酸性イオン交換樹脂の存在下で、少なくとも2つの直列に結合した反応器を含む反応域で反応させ、最後の反応器の流出液からビスフェノールを回収するのであるが、最後の反応器を除いた少なくとも1つの反応器からの流出液の一部を、望ましくは少なくとも最初の反

応器に循環することを特徴とする。

この発明の望ましい具体例においては、循環比、すなわち循環流量と次の反応器への供給流量との重量比が0.1 : 1 ~ 10 : 1、望ましくは0.3 : 1 ~ 3 : 1の範囲である。

最初の反応器の容積が反応域の容積の5~70%であることが望ましく、また、反応域が2つの反応器を含むことが望ましい。望ましくは、フェノールの全ては最初の反応器に供給し、カルボニル化合物は、その全てを最初の反応器に供給するか、または、最初の反応器と二番目の反応器と、もしあればその次の反応器との間で分割して供給する。

最後の反応器からの流出液からビスフェノールを回収するのは、通常行なわれる方法によつて行なわれる。例えば、未反応カルボニル化合物、水、およびフェノールの一部を蒸留によつて分離し、次いで、残留するフェノールを蒸発によつて分離するのである。また結晶化のような方法も使用できる。

この発明に使用する適当な酸性イオン交換樹脂は、反応媒体中で樹脂が不溶性を示すような構造をもつものである。望ましいイオン交換樹脂は、多数のスルホン基を含むものである。かかるスルホン化イオン交換樹脂としては、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体またはスルホン化フェノール-ホルムアルデヒド樹脂が使用できる。スルホン化樹脂は、乾燥または水で膨潤した形で市販されており、この方法では、いずれの形でも使用することができる。適当な樹脂の特定な例としては、アンバーライト IR-20H、アンバーライト 200、アンバーリスト 15H[⊕]、ダウエツクス (Dowex) 50-X-4、ダウエツクス MSC-1H、デュオライト (Duolite) C-26、バームチット QH、ケムプロ (Chempro) C-20、およびアイマツク (Imac) C8P/H⁺がある。(アンバーライト、アンバーリスト、ダウエツクス、バームチット、ケムプロおよびアイマツクなどは登録商標である)。酸性樹脂の交換容量は、少なくとも2.0 meq H⁺/g (乾燥樹脂)が望ましく、3.0 ~ 5.5 meq H⁺/g

(乾燥樹脂)の範囲の交換容量が特に望ましい。

酸性イオン交換樹脂は、酸性反応基およびメルカプタン基を有する化合物によつて、部分的に改良することができ、その方法は、メルカプトアルコールによる樹脂の部分的エステル化法（例えば英国特許明細書第937072号参照）、または樹脂の部分的中和法でメルカプトアミン例えばチオエタノールアミンによる方法（例えばベルギー特許第589727号および英国特許明細書第1183564号参照）、アルキルメルカプトアミン例えばチアゾリジンの前駆物質による方法（例えば英国特許明細書第1361430号）、シクロメルカプトアミンおよびメルカプトアミノカルボン酸、および後者のチアゾリジン前駆物質による方法（例えば、本出願人の英国特許出願中の第32251号/75および第32878号/75参照）などである。2~25%の酸性基を改良するのが適当であり、5~20%の酸性基の改良が望ましい。かかる改良法の代案としては、助触媒としての溶解硫黄化合物の存在下で反応を行

なう方法がある。その硫黄化合物の例としては、アルキルメルカプタン例えばメチルおよびエチルメルカプタン、およびメルカプト置換脂肪族カルボン酸例えば3-メルカプトプロピオン酸である。

反応器に酸性イオン交換樹脂を満たすのは周知の技術で行なうことができる。かかる技術は、乾燥樹脂、水で湿潤した樹脂または樹脂のスラリーの所望量を反応器に添加することを含む。樹脂床は、適当に固定され、通常1個またはそれ以上の格子板の上に支持される。

この発明に用いる適当なフェノールは、反応性水素原子、望ましくは、フェノールヒドロキシル基に関してパラ-位にある反応性水素原子を含んでいる。かかるフェノールは、1つまたはそれ以上のアルキル基例えば低級アルキル基例えばメチルまたは第三ブチル基、ハロゲン原子例えば塩素原子、またはその他の非妨害置換基などによつて置換することができる。フェノールの特定の例としては、オルソ-およびメタ-クレゾール、2,6-ジメチルフェノール、オルソ-第二ブチルフェ

ノール、オルソ-第三ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチルフェノール、1,3,5-キシレノール、テトラメチルフェノール、2-メチル-6-第三ブチルフェノール、オルソ-フェニルフェノール、オルソ-およびメタ-クロロフェノール、オルソ-プロモフェノール、6-クロロ-オルソ-クレゾール、および2,6-ジクロロフェノールである。フェノールそのものを使用することも望ましい。

この方法で用いるカルボニル化合物は、アルデヒドまたはケトンであることができ、後者の方が望ましい。望ましいケトンとしては、カルボニル基に対して α 位置にある少なくとも1つのメチル基を有するケトンまたは環状ケトンである。特定の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、アセトフェノン、メチルビニルケトン、およびシクロヘキサノンがある。アセトンは望ましいケトンである。この発明は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を製造するのに特に適当で

ある。

フェノールとカルボニル化合物とのモル比は、少なくとも2であり、フェノールのモル過剰が望ましい。適当なモル比は、3:1~50:1であり、10:1~30:1のモル比が望ましい。最適のモル比は、就中反応条件例えば反応温度および所望転化率に左右される。

各反応器内の反応温度は、広い範囲内で変化することができ、30℃~120℃の範囲内の反応温度が適当であり、40℃~100℃の範囲内の反応温度が望ましい。

反応時間も、また上下の限度内で変化することができ、就中反応温度に左右される。例えば、平均全接触時間は、3分間から10時間の間の値をとることができる。供給流の時間当り液空間速度(LHSV)は、上下の限度内で変化することができ、0.1~40 l(供給量)/l(触媒量)・(Hr)の範囲の空間速度が適当である。

このようにして製造したビスフェノールは各種の応用面例えば酸化防止剤、エポキシ樹脂および

ポリカーボネート樹脂の製造などに使用することができる。

この発明を更に図面に基ずいて説明する。この図面は、この発明の望ましい具体例の概略図である。

図において、フェノールとカルボニル化合物を含む供給流1を、酸性イオン交換樹脂の固定床を含む反応器A₁に連続的に供給する。反応器A₁の流出液2を連続的に抜き出し、これを、反応器A₁に循環する流れ3と、その次の反応器A₂に連続的に供給する流れ4とに分割する。反応器A₂も、また酸性イオン交換樹脂の固定床を含んでいる。反応器A₂の流出液5を連続的に抜き出し、これを回収操作にかけてビスフェノールを得る。

この発明を更に次の実施例によつて説明する。
実施例1

2本の管式反応器(長さ150cm、内径2cm)を直列に結合し、それぞれに樹脂を含む水性スラリーで部分的に満たし、次いで水を排出して樹脂の固定床を形成した。樹脂は、チオエタノールア

ミンで部分的に中和（10%）した硫酸化スチレン／ジビニルベンゼン酸性イオン交換樹脂で、交換容量4.25 meq H⁺/g（乾燥樹脂）をもつものであつて、各反応器につき130g（乾燥基準）ずつ使用した。両方の反応器とも、65℃の温度に保持した。

フェノールとアセトン（モル比1/5：1）を含む供給流を、連続的に第一反応器を通過させた。その時の時間当り液空間速度は、8.4 l/l（触媒）（hr）であつた。次に、第一反応器からの流出液を連続的に抜き出し、上記と同じ空間速度で第二反応器に供給した。第二反応器からの流出液から、アセトン、水およびフェノールの一部を蒸留によつて分離してビスフェノールAを回収し、残留フェノールを蒸発によつて分離した。24時間後に得られたジフェニロールプロパン（DPP）は、オルソ／パラ DPP とパラ／パラ DPP との比が23/97.7であり、58 Hazen の色相を示した。

第一および第二反応器からの流出液を定期的に分析し、各流出液のアセトン転化率を測定した。

実験結果を表1に示す。

表 1

運転時間 (時)	10	20	40	80	160	320	640
第一反応器 流出液中の アセトン転 化率(%)	47.5	46.5	44.5	40.5	34	30	25
第二反応器 流出液中の アセトン転 化率(%)	61.5	61	59	57	53	49	44

実施例 2～6

実施例1を繰り返して行なつたが、前と違う点は、第一反応器からの流出液を2つの流れに分割したことである。その中の1つの流れ（50重量%）を第一反応器へ循環し、もう1つの流れ（50重量%）は、第二反応器に供給した（循環比=1：1）。新供給量の時間当り、空間速度と、第一反応器への循環流の時間当り空間速度とは、共に、8.4 l/l（触媒）（hr）であつた。回収したジフェニロールプロパン（DPP）の、オルソ／

パラ DPP とパラ／パラ DPP との比は2.3/97.7であり、57 Hazen の色相を示した。第一および第二反応器からの流出液を定期的に分析し、各流出液のアセトン転化率を測定した。結果を第II表に示す。

上記の実験を繰り返して行なつたが、前と違う点は、0.5：1の循環比（実施例3）および1.5：1の循環比（実施例4）を使用したことである。回収 DPP は、前と同じ性状を示した。各流出液におけるアセトン転化率を測定した。その結果を表IIに示す。

表 II

循環比	実施例 3				実施例 4			
運転時間(時)	10	20	40	80	10	20	40	80
第一反応器 流出液中のアセ トンの転化率 (%)	44	43	41	39	38	38	38	38
第二反応器 流出液中のアセ トンの転化率 (%)	58	57	56	54	52	52	52	52

4 図面の簡単な説明

特開 昭54-19951(5)

図面は、この発明の望ましい具体例の概略図である。

1 …… 供給流、2 …… 反応器 A_1 からの流出液、
3 …… 反応器 A_1 への循環流、4 …… 反応器 A_2 への供給流、5 …… 反応器 A_2 からの流出液。

代理人の氏名	川原田	幸
同	川原田	一穂

